

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年11月22日 (22.11.2001)

PCT

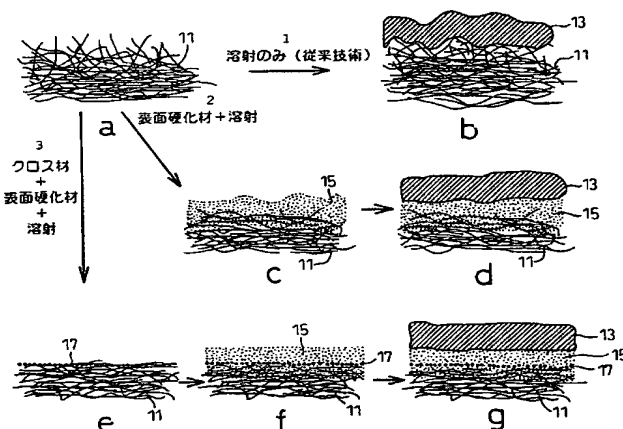
(10) 国際公開番号
WO 01/87802 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C04B 41/87, 41/89 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 松井泰次郎 (MAT-SUI, Taijiro) [JP/JP]. 今川浩志 (IMAGAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒804-8501 福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新日本製鐵株式会社 八幡製鐵所内 Fukuoka (JP). 加山恒夫 (KAYAMA, Tsuneo) [JP/JP]. 阿蘇辰二 (ASO, Shinji) [JP/JP]; 〒293-0011 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 松尾正孝 (MATSUO, Masataka) [JP/JP]. 本田和寛 (HONDA, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒806-8586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 黒崎播磨株式会社内 Fukuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04195
- (22) 国際出願日: 2001年5月18日 (18.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-148170 2000年5月19日 (19.05.2000) JP (74) 代理人: 石田 敬, 外 (ISHIDA, Takashi et al.); 〒105-8423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒100-8071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP). 黒崎播磨株式会社 (KOSAKI HARIMA CORPORATION) [JP/JP]; 〒806-8586 福岡県北九州市八幡西区東浜町1番1号 Fukuoka (JP). (81) 指定国 (国内): AU, CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

[続葉有]

(54) Title: HEAT INSULATING MATERIAL HAVING HIGH DURABILITY, METHOD FOR PRODUCING THE SAME, USE OF THE SAME, AND METHOD FOR APPLYING THE SAME

(54) 発明の名称: 高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法



(57) Abstract: A heat insulating material having high durability, characterized in that it has an inorganic insulating fabric which is attached with a cloth material or had been attached with a cloth material until the cloth material was burned off by the flame spraying of a refractory ceramic powder material and, formed on the surface of the fabric and via a coating film of a surface hardening agent, a sprayed coating of the refractory ceramic. The heat insulating material is excellent in the resistance to heat, to slag, to molten iron, to wear, and to mechanical impact.

[続葉有]

WO 01/87802 A1



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材を提供するものであって、クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程での耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射により燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材である。

明 細 書

高耐用性断熱材及びその製造方法並びにその用途およびその施工方法

技術分野

本発明は、高耐用性断熱材およびその製造方法並びにその用途、詳しくは、該高耐用性断熱材を耐火物として利用してなる窯炉、熔融金属等の容器、煙道、自動車トンネル等およびその施工方法に関するものである。

背景技術

高温炉等の耐火材には、レンガ等が使用されており、耐火性能的には大きな問題が無く、長年利用されてきたが、近年、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化が図られている。

特開昭62-288183号公報には、耐火繊維質成形体に耐火セラミックスを溶射することにより、表面に十分な強度を持ち、薄い耐火物層を有する耐火複合材料の製造法が記載されている。具体的には、同公報第2図に示されるように、ジルコニアファイバーブランケット（耐火繊維質成形体）の表面に、0.3mm以下のジルコニア粉末をプラズマジェット溶射し、表面層のみ見掛気孔率5%、曲げ強度150kg/cm²、厚さ2mmのジルコニア硬質緻密層を形成したものが記載されている。これによれば、ジルコニア繊維質耐火複合体は表面層2mmのみ硬質であり、その他は繊維の特性である綿状の状態を維持したものであることが記載されている。

しかしながら、比較的使用条件が緩やかなクリーン焼成用軽量炉材、あるいはエレクトロニクス用素子やセラミックス用素子などの製造用棚板、高温炉の天井材などへの利用は記載されているが、使用条件の厳しい部位での使用の場合、耐久性に乏しく、また耐火繊維質成形体としてファイバースランケットを使用する場合、該ファイバースランケットと耐火セラミックスとの接合強度は弱く、剥離し易く、耐用性（具体的には、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性）に優れた耐火断熱材は見出せていないのが現状である。

そこで、本発明者らは、従来技術の上記問題点に鑑み、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材を提供することを目的として、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材およびその製造方法として、無機質断熱ファイバーの表面に表面硬化材の原料組成物を塗布した後、該表面硬化材の原料組成物に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成する方法を既に提案している（特願2000-058766号）。

これによれば、①表面硬化材が、無機質断熱ファイバーと溶射皮膜のボンド的な役割を果たし、強固な溶射皮膜が形成される（表面硬化材との高接着性を示す）；②この溶射皮膜は、ミルスケール、アルカリなどのアタックを防止するとともに高速の熱風や粉塵によるファイバー組織の破壊防止に大きな効果がある（溶射皮膜のミルスケール等に対する耐食性に優れる）；とする利点を有する（有用性を示す）ものであった。

しかしながら、本発明者らは、上記発明に満足することなく、更なる技術の飛躍的進歩・改良を求め鋭意探求した結果、上記発明に

よって、もなお解決し得ない下記①～②に示す技術的課題があることがわかった。

①無機質断熱ファイバー自体にはもともと強度がないため、表面硬化材塗布時に表面が凹凸状になりやすく表面の粗雑性が生じるため、得られる溶射皮膜もこの凹凸ないし粗雑面をトレースした形に形成されるため、当該凹凸部を起点に溶射皮膜に粉塵やミルスケールが付着しやすい。一度粉塵やミルスケールが付着すると急激に成長し、自重によって落下する。そのとき、粉塵やミルスケールは溶射皮膜に強固に付着しているため、この落下に伴って剥ぎ取られる溶射皮膜と一緒に、さらにその下層の表面硬化材塗膜や無機質断熱ファイバーの繊維組織の一部が破壊されて脱落することになる。これは、使用時に見られる損傷形態の1つが付着したミルスケールなどの自重によるファイバー内部からの剥落であることを突き止めて、初めてわかったものである。

②無機質断熱ファイバー自体の表面は平滑でない（後述する図1（a）を参照のこと）ため、たとえ表面硬化材の原料組成物の塗布量を調整して塗布面を平滑にしても、表面硬化材の原料組成物塗布厚さが不均一となってしまう。そのため、溶射を行ったときに熱膨張差で形成された表面硬化材塗膜、さらには耐火セラミックスの溶射皮膜に亀裂を生じやすくなる。こうした亀裂が発生すると、当該亀裂部に沿って粉塵やミルスケールなどがより付着しやすくなる。これによって上記と同様に、溶射皮膜、塗膜およびファイバーの繊維組織の破壊が亀裂に沿って生じることになる。

すなわち、無機質断熱ファイバー自体にはもともと強度がなく、その表面も例えば、施工時の取り扱いなどでその表面に毛羽立ちを生じやすく平滑性を保持することが難しいために、せっかく無機質断熱ファイバーと溶射皮膜とを強固に結合させるボンド的な役割を

果たす表面硬化材を介在させても、製造の際に表面の凹凸や塗膜厚さの不均一化を招来しやすく、その結果、使用中に溶射皮膜に粉塵やミルスケールの付着を招き、これが原因となって、無機質断熱ファイバーの繊維組織を破壊し、耐火断熱材そのものの寿命を短くすることになっていた。

従って、本発明の目的は、上記技術的課題に鑑み、本発明者らが既に提案した耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火断熱材およびその製造方法をさらに改良し、これら技術的課題を解決してなる耐火断熱材およびその製造方法を提供するものである。詳しくは、耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れ、さらに表面平滑性に優れ（表面の凹凸や亀裂などが大幅な改善され）、著しくその使用寿命を向上させてなる耐火断熱材および製造方法を提供するものである。

また、本発明の他の目的は、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種窯炉（鉄鋼以外も含む）の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる耐火断熱材を提供するものである。

さらに、本発明の他の目的は、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減による作業効率の大幅に改善し、また施工時の取り扱いなどで無機質断熱ファイバーの表面に毛羽立ちを生じさせることなく平滑性を保持することが、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化を有する耐火断熱材およびこれを用いた炉、煙排出装置、トンネル並びにこれらへの施工方法を提供するものである。

発明の開示

本発明の上記目的は、下記（１）～（１２）により達成される。

(1) クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程で燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。

(2) 前記クロス材が、表面硬化材の原料組成物を分離させることなく透過し得る大きさの目開きを有することを特徴とする上記(1)に記載の高耐用性断熱材。

(3) 前記クロス材の目開きの大きさが 0.2~10mmの範囲のものであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の高耐用性断熱材。

(4) 前記クロス材が、燃焼消失クロス材若しくは不燃残留クロス材、またはこれらの組み合わせからなることを特徴とする上記(1)~(3)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材の高耐用性断熱材。

(5) 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシルカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせからなることを特徴とする上記(1)~(4)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材。

(6) 前記耐火セラミックスの粉末材料が、アルミナーシルカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものであることを特徴とする上記(1)~(5)のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材。

(7) 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの

溶射皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする上記（１）～（６）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材。

（８）上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面にクロス材を装着し、

該無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材の原料組成物を塗布し、

該無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。

（９）上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とする炉。

（１０）上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とする煙排出装置。

（１１）上記（１）～（７）のいずれか１つに記載の高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とするトンネル。

（１２）上記（９）～（１１）のいずれか１つに記載の用途に高耐用性断熱材を施工する際に、

鉄皮、耐火物またはコンクリートに、予めクロス材を装着してなる無機質断熱ファイバーを設置し、

前記ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材を塗布し、

無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする施

工方法。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る高耐用性断熱材およびその製造プロセスを示す概略断面図である。図 1 (a) は、無機質断熱ファイバーの表面部の概略断面図であり、図 1 (b) は、図 1 (a) の無機質断熱ファイバーの表面部に直接耐火セラミックスの溶射皮膜層を形成した場合の比較図（完成概略断面図）である。図 1 (c) は、図 1 (a) のファイバー表面層に表面硬化材塗膜を形成した場合の概略断面図であり、図 1 (d) は、図 1 (c) の表面硬化材塗膜上に溶射皮膜を形成した場合の比較図（完成概略断面図）である。図 1 (e) は、図 1 (a) のファイバー表面層にクロス材を装着した際の概略断面図であり、図 1 (f) は、図 1 (e) のファイバー表面層の平滑なクロス材装着面に表面硬化材塗膜を形成した際の概略断面図であり、図 1 (g) は、図 1 (f) の高い平滑性を有する表面硬化材塗膜上に溶射皮膜を形成した際の本発明に係る高耐用性断熱材の完成図の概略断面図である。

図 2 は、本発明に係る高耐用性断熱材の製造方法における、火炎溶射の様子を表す概略図である。

図 3 は、本発明に係る高耐用性断熱材の製造方法並びにその施工方法において、セラミックファイバーブロックにクロス材の装着方法とその手順と、並びに該ブロックをTDカバーに設置する方法とその手順を示した解説図面である。

図 4 は、本発明に係る高耐用性断熱材の施工方法により、複数のセラミックファイバーブロックおよび不定形（アルミナ）の無機質断熱ファイバーを使用し、これらにそれぞれクロス材の装着し、かつこれらをTDカバーに設置した際の概略図であり、高温雰囲気に移

動面としてさらされる面を正面とした場合に、図 4（a）は正面図であり、図 4（b）は平面図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の高耐用性断熱材は、クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程で（詳しくは、耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射により）燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とするものである。

本発明の高耐用性断熱材では、少なくとも耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射段階まで無機質断熱ファイバーの表面をクロス材で覆っておくことにより、以下の①～③に示す有用かつ効果的な作用効果を奏することができるものである。

①無機質断熱ファイバーの表面が平滑になることにより、表面の凹凸が大幅に改善され、平滑性に優れた表面硬化材塗膜及び溶射皮膜が構成されるため、これら凹凸面に起因する粉塵やミルスケールの付着量を軽減できる。

②また、無機質断熱ファイバーの表面が平滑になることにより、表面硬化材塗膜および耐火セラミックス溶射皮膜の厚みが均一に形成されているため、使用時の熱膨張差による亀裂の発生がなくなる。

③表面硬化材の原料組成物が均一に無機質断熱ファイバー内へ浸透（浸潤）し、これが火炎溶射により塗膜化されることで、無機質断熱ファイバーと溶射皮膜の強固なボンド効果（極めて高い接着性）を発揮することができる。

これに加えて、本発明の構成（構造）とすることで、溶射物がフ

ファイバーに溶着し易く、高温で溶射されたセラミックス皮膜が冷却収縮しても亀裂が発生せず、使用時の熱膨脹収縮によっても同様に亀裂が発生せず、耐用性として耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた溶射皮膜を強固に保持することができ、炉などの装置やトンネル等の構造部材の質量の軽減や作業効率の大幅な改善、さらには簡便に補修が行えるように軽量化、薄型化が図れ、使用条件の厳しい加熱炉、熱風炉などの各種窯炉（鉄鋼以外も含む）の炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類、各種煙道、自動車トンネルなどに幅広く適用できる。

ここで、上記無機質断熱ファイバーとしては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の無機質断熱ファイバーを適宜利用することができる。例えば、アルミナ-シリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせからなるものなどが挙げられる。好ましくは、アルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニアなどであり、従来公知のものを適宜利用することができ、市販されているものであってもよい。

上記無機質断熱ファイバーの形態は、特に制限されるものではなく、従来公知の無機質断熱ファイバーの成形加工技術により、あらゆる形態に形成することができるものであり、使用用途に最適な形態に加工することができる。具体的には、ブロック状、ボード状、フェルト状、ブランケット状、ペーパー状、クロス状、テープ状、ロープ状、板状、角柱状、円筒状、さらにこれらを適当に組み合わせ積層したもの、用途に応じて成形したものなどの形態が挙げられ

る。

前記の無機質断熱ファイバーの各種形態において、無機質断熱ファイバーの、例えばブロックを形成するファイバー繊維の、積層面と塗膜が形成される面とは種々の角度が取りうるものであるが、ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが平行である場合は、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成する場合、無機質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維の積層面で剥離し易い。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが平行の場合は、ファイバー繊維の引き抜き抵抗が最も小さいため、塗膜が形成される面となる無機質断熱ファイバーのファイバー繊維の積層面は平行とならない角度を有するよう選択することが好ましい。ブロックを形成するファイバー繊維の積層面と塗膜が形成される面とが垂直の場合は、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射被覆を形成する場合、無機質断熱ファイバーのブロックを形成するファイバー繊維の積層面で剥離し難く、より好ましい。

上記無機質断熱ファイバーの厚みは、使用形態及び使用用途によって最適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、0.1～500mmの範囲が好ましく、より好ましくは250～350mmの範囲である。かかる範囲内で使用形態及び使用用途に応じた厚さを適宜決定すればよい。すなわち、0.1mm未満の場合には、断熱性の確保が十分でなくなるため好ましくなく、一方、500mmを超える場合には、断熱効果に比べて経済性が小さく採用されない場合が多いほか、支持（施工）によっては、支持（施工）面側とは反対の表面側に耐火セラミックス溶射皮膜を形成するため、この部分の荷重による剪断応力などにより形態保持が困難となり、使用期間中に安定してその形態を保持できないおそれが生じる場合などがある。ここで

、「無機質断熱ファイバーの厚み」は、表面（耐火セラミックスの溶射皮膜形成面側）からその反対側の支持（施工）面までの厚さを言うものであるが、その使用形態等により厚さは一様ではなく、後述する図1（a）に示すように、無機質断熱ファイバー表面は毛羽立ちなどで凹凸もあり得るが、いかなる部分においても上記に規定する厚み範囲を満足すればよいものとする。

また、上記無機質断熱ファイバーの強度向上のため、該ファイバーを圧密化して使用することもできる。その際、断熱性と成形・施工性を保つためには、該無機質断熱ファイバーの密度は、通常 $30 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ 、好ましくは $60 \sim 190 \text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $95 \sim 170 \text{ kg/m}^3$ である。該無機質断熱ファイバーの嵩密度が 30 kg/m^3 未満の場合には、嵩高であり耐熱性は良好であるが、機械的強度が低下するため、成形・施工性が乏しく、特に負荷の掛かる部分などへの適用が制限されるようになる。一方、無機質断熱ファイバーの密度が 200 kg/m^3 を超える場合には、成形・施工性に優れるものの、一方で、可縮性が損なわれ、ブロック状で扱われる場合の無機質断熱ファイバー間に目地開きが生じる場合が多いことが問題であるほか、嵩高なファイバーを使用して断熱性を高めることが困難となるため、特に高い断熱性が要求される分野などへの適用が制限されるようになる。

上記クロス材は、少なくとも耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射段階まで無機質断熱ファイバーの支持（施工）面側とは反対の表面側に装着し、該ファイバー表面を覆っておくことにより、上記①～③に示す有用かつ効果的な役割を果たすためのものである。従って、上記クロス材は、製造過程における耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射により燃焼消失し、高耐用性断熱材の構成部材として残っていないくともよいし（以下、単に燃焼消失クロス材ともいう）、

高耐用性断熱材の構成部材として残っていてもよい（以下、単に不燃残留クロス材ともいう）。本発明の特徴を備えた高耐用性断熱材は、少なくともその製造過程において上記クロス材が関与しなければ実現し得ないものといえる。

従って、該クロス材の表面に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を塗布した際に、2層に分離することなくすばやく透過し（単に通液性ともいう）、その結果、該表面硬化材の原料組成物が無機質断熱ファイバー内部にまで浸透ないし浸潤し得るものが望ましい。そのためには、上記クロス材は、表面硬化材の原料組成物を分離させることなく透過し得る大きさの孔（編み目や織り目などの目開き）を有するものが望ましい。

上記クロス材の目開きの大きさ（メッシュサイズ）は、通常 0.2～10mm、好ましくは 0.4～5 mm、より好ましくは 0.8～ 2.5mmの範囲のものなどが挙げられる。クロス材の目開きの大きさが 0.2mm未満の場合には、クロス材の親水性、疎水性の影響が大きくなり、親水性でないクロスでは、クロス材を通して液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物がクロス材の孔を透過できなくなり、親水性クロスの場合には、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物が、該クロス材を透過できるもの（溶媒ないし分散媒成分など）と、透過できないもの（主成分のアルミナーシリカ質などの無機固形成分など）の2層に分離するおそれがあるため好ましくない。一方、クロス材の目開きの大きさが10mmを越える場合には、特に柔らかいクロス材で、クロス材への力の入れ方によって目開きが変形し、一定の目開きとならない問題があるほか、クロス材をファイバーブロックに装着する際に、一部がファイバーブロックの一部分に引っかかり、そこで力が掛かりブロックの平滑性が得られ難くなる問題がある。そのほかに、目開きが大きく、装着した際に無機質断

熱ファイバーの表面を十分に覆うことができず、該ファイバー表面の毛羽立ちなどの粗雑性を抑え、強度補強効果および平滑性を十分に高めることが困難となる場合があり、好ましくない。

また、上記クロス材の厚みは、火炎溶射による燃焼の有無や上記通液性や孔の大きさなどによっても異なるため、一義的に規定されるべきものではないが、表面硬化材塗膜の強固なボンド的効果ないしバインダー的作用を十分に発現でき、かつ該クロス材の役割を十分に達成できるものであればよく、通常0.01～3.0mm、好ましくは0.02～1.5mm、より好ましくは0.04～0.7mmの範囲である。クロス材の厚みが0.01mm未満の場合には、クロス材を構成する繊維が切れやすく、目開きを安定にできない問題があるほかに、無機質断熱ファイバーの表面への装着により、該ファイバー表面の毛羽立ちなどの粗雑性を抑え、強度補強効果および平滑性を十分に高めることが困難となる場合があるなど好ましくない。一方、クロス材の厚みが3.0mmを越える場合には、クロス材をファイバーブロックに装着する際に、ファイバーブロックの曲線ないし曲面部分でクロス材が皺になりやすく、その部分の平滑性を損なう問題があるほか、該クロス材を透過し、さらに無機質断熱ファイバー内に浸透ないし浸潤させるには大量の表面硬化材の原料組成物を塗布する必要があるが、こうした塗布量の増加に見合うだけのさらなる効果が得られず、作業効率およびコスト面で不利になるため好ましくない。

上記クロス材は、燃焼消失クロス材若しくは不燃残留クロス材、またはこれらの組み合わせからなることを特徴とするものである。具体的には、例えば、ガラス繊維、スラグ繊維、金属繊維、炭素繊維、黒鉛繊維、アルミナーシリカ繊維、アルミナーシリカー酸化ボロン繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデ

ン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリウレタン系繊維、ポリシアン化ビニリデン系繊維、ポリ尿素系繊維、フッ素系繊維、アルギン酸系繊維、弾性（スパンデックス）繊維、セルロース繊維、ビスコースレーヨン繊維、酢酸セルロース繊維、綿、毛、絹、麻、石綿などの各種繊維（複合繊維を含む）を単独または2種以上の組み合わせで織りまたは編みし、さらに必要に応じて適当に加工処理してなるシート状の織物または編物、あるいは製織りしないで適当な方法でウェブ（薄綿）状またはマット状に配列させ、接着剤あるいは繊維自身の融着力により接合して作った不織布などの、シート状の繊維製品であればよく、特に制限されるものではない。

また、上記不燃残留クロス材の場合には、クロス材の熱間特性が、表面硬化材の塗膜の熱間特性に類似、好ましくは一致するように、該クロス材の組成成分と表面硬化材の塗膜の組成成分とが、類似、さらには同一となるようにすることが望ましいと言える。これにより、使用時の熱膨張差が小さくでき、亀裂などの発生を抑えることができるためである。熱間特性の類似度は、クロス材の熱間特性である膨張率（Z）と表面硬化材塗膜の熱間特性である膨張率（X）との関係が、 $0.8Z \leq X \leq 1.2Z$ 、好ましくは $0.9Z \leq X \leq 1.1Z$ 、より好ましくは $0.95Z \leq X \leq 1.05Z$ の範囲になるように調整すればよい。

次に、本発明の高耐用性断熱材の構成部材である表面硬化材塗膜は、無機質断熱ファイバーと溶射皮膜とを強固に接着（固着）させることができるものであればよいが、好ましくは表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものとする。また、本発明の表面硬化材塗膜は、無機質断熱ファイバー表面層内部（隙間）にも形成されており、極めて強固な結合が

なされており、またクロス材により表面平滑性が保たれた無機質断熱ファイバー表面に形成されるため、その塗膜表面が非常に平滑であり、その塗膜厚さも均一なものである（図1（e）～（g）参照のこと）という優れた特徴を有するものである。

ここでいう「熱間特性」とは、表面硬化材塗膜の熱間特性である膨張率（X）が、溶射皮膜の熱間特性である膨張率（Y）に対して、 $0.8Y \leq X \leq 1.2Y$ 、好ましくは $0.9Y \leq X \leq 1.1Y$ 、より好ましくは $0.95Y \leq X \leq 1.05Y$ である。特に好ましくは両者の熱間特性が一致するように、表面硬化材の塗膜と耐火セラミックスの溶射皮膜とが同一組成成分となるようにすればよい。最も好ましくは、無機質断熱ファイバーの組成成分（さらには不燃残留クロス材の組成成分）も、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜の組成成分と類似、さらには同一となるようにすることが望ましいと言える。これにより、中間層である表面硬化材の塗膜が、無機質断熱ファイバー層（さらには不燃残留クロス材）と耐火セラミックスの溶射皮膜の双方に対して接着（融着）し易く、強力なバインダーとして機能し得るためである。よって、かかる表面硬化材の塗膜としては、例えば、耐熱性を与えるための主成分で無機成分として、例えばアルミナ-シリカ質があり、その割合は60質量%とし、残分は無機質を主とした硬化成分であり、例えば、コロイダルシリカあるいは珪酸塩、リン酸塩あるいは普通セメント、アルミナセメントなど良く知られているものを使用して、100質量%とする。これに、水分が20から90%までの容積基準の範囲とし、塗装性に重要な粘性を与える良く知られているポリビニルアルコール、セルロースなどの高分子有機物が配合されているものが表面硬化材の原料組成物として挙げられ、これが当該無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に塗布され硬化、乾燥され表面硬化材の塗膜となる。

上述の耐熱性を与えるための主成分の無機成分として上述したアルミナーシリカ質は一例であり、これに限るものではなく、他に粘土質、ジルコニア、ムライト、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維が例として挙げられる。

また、これらの2種以上の組み合わせからなるものが挙げられる。2種類以上の組み合わせの好ましい例は、アルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、アルミナとシリカと炭素繊維、マグネシアとシリカと炭素繊維、マグネシアとクロミアとシリカとジルコニアが挙げられる。

塗布後に硬化、乾燥された表面硬化材の塗膜の気孔率を主に制御する溶媒（ないし分散媒）の水分量は、断熱機能、変形機能を高める場合は、水分を90%容量基準まで増大する。水分に頼らず気孔量を制御する場合もある。例えば、加熱乾燥時に、あるいは塗膜形成後に流動あるいは燃焼あるいは気化して飛散する物質を配合する方法が挙げられる。例えば、ワックス、ポリスチレンなど良く知られたものを適度な形状にして使用する。

上記水分量は、刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどの塗布、スプレーなどによる塗布、含浸（ドブズケ）などそれぞれの方法に適した粘度になるよう塗装性を最善にするよう適宜調整されるもので、特定の値に限定されるものではない。

以下のように表面硬化材の塗膜が例示される。

上述のように説明した「表面硬化材の塗膜」は例であって、後述する役割、必要特性を有するものであればよい。

このように、クロス材および表面硬化材の塗膜を設けることは、クロス材も表面硬化材も使用しない従来の耐火材のように、溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすいという技術的な課題を解決し得る有為な手段であるといえる。加え

て、先願に当たる表面硬化材の塗膜を設けた高耐用性断熱材（クロス材は使用せず）に対しても、上記①～③に示す有用かつ効果的な作用効果を奏することができるものである。これらの点に関し、図面を用いてわかりやすく解説する。

図1（a）に示すように、無機質断熱ファイバー自体の表面層11は、断熱性を確保するために嵩高であり、決して平坦でも平滑でもなく毛羽立ちなどが認められる。

こうしたファイバー表面層に耐火セラミックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した既存の耐火材の場合には、図1（b）に示すように、耐火セラミックスの溶射皮膜層13は、毛羽立ちのある粗雑な状態のファイバー表面層11の凹凸形状をなぞった形に成形されるのであり、ファイバー表面層11の内部への浸透ないし侵入は起こらないため、耐火セラミックスの溶射皮膜が付着し難く、付着した場合でも接着面が不安定で剥離しやすい。

また、上記ファイバー表面層にクロス材を装着することなく、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を適当に塗布して表面硬化材の塗膜を成形する場合には、図1（c）に示すように、塗布時にファイバー表面層11の毛羽立ちが抑えられ、またファイバー表面層11の内部（隙間）への表面硬化材の原料組成物の浸透ないし浸潤が起こるため、その後の乾燥・加熱焼成により表面硬化材の塗膜15がファイバーにからみつるかたちで強固に付着でき、ファイバー表面層11と表面硬化材の塗膜15との接着層は安定で剥離も少なく、表面硬化材の塗膜15表面も平坦化され平滑性もよくなる。とは言うものの、表面硬化材の塗膜15表面は、ある程度平坦化されたとはいえ、なお凹凸部を残しており、塗膜厚さも十分に均一化させることはできていない。

したがって、上記表面硬化材の原料組成物の塗布面に耐火セラミ

ックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した高耐用性断熱材の場合には、図1(d)に示すように、表面硬化材の塗膜15表面への溶射皮膜の付着性（ないし融着性）がよく、付着後の溶射皮膜層13は、表面硬化材の塗膜15との接着面が安定で剥離し難く、強固な溶射皮膜が形成できるが、塗膜15表面に凹凸部を残しているが故に、得られる溶射皮膜層13表面にも凹凸部が現れることになる。その結果、当該凹凸部を起点に使用時の粉塵やミルスケールの付着が進み、付着量が多くなりやすい。また表面硬化材の塗膜厚さが不均一なために、上述したように使用時の熱膨張差により亀裂が発生しやすい。

一方、上記ファイバー表面にクロス材を装着する場合には、図1(e)に示すように、適当なメッシュサイズを持つクロス材17を用いてファイバー表面層11を覆うかたちに装着することにより、図1(a)に見られたような上記ファイバー表面層11の毛羽立ちをほぼ完全に抑え、ファイバー表面層11のクロス材装着面を極めて平滑に保つことができるものである。よって、運搬や施工作業をこの状態で取り扱う場合には、作業により毛羽立ちなどが生じる心配もない。

次に、該クロス材を装着し毛羽立ちが抑えられ、平滑にされたファイバー表面層に液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を適当な方法で適量塗布して表面硬化材の塗膜を形成する場合には、図1(f)に示すように、表面硬化材の原料組成物がクロス材17を透過してファイバー表面層11の内部（隙間）に均一に浸透ないし浸潤するため、その後の乾燥・加熱焼成により表面硬化材の塗膜15がファイバーにからみつくかたちで一体的に強固に付着でき、ファイバー表面層11、クロス材17、表面硬化材の塗膜15間でより高い接着性が得られ、表面硬化材の塗膜15表面も非常に平滑になり、塗膜

厚さも十分に均一化されたものが得られる。

したがって、平滑性の高い表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料の溶射を行って溶射皮膜を形成した本発明の耐用性断熱材の場合には、図 1 (g) に示すように、表面硬化材の塗膜 15 表面への溶射皮膜の付着性（ないし融着性）がよく、付着後の溶射皮膜層 13 は、表面硬化材の塗膜 15 との接着面が安定で剥離し難く、強固な溶射皮膜が形成できるものである。さらに、塗膜 15 表面が非常に平滑であるが故に、得られる溶射皮膜層 13 も凹凸のない平滑面が得られることになる。その結果、上述したように使用時の粉塵やミルスケールの付着が少なく、付着物に起因する損傷の度合いを大幅に軽減できる。また表面硬化材の塗膜厚さおよび溶射皮膜厚さが均一であるため、使用時の熱膨張差による亀裂が発生しない。なお、図 1 (g) には、不燃残留クロス材の例を示した。燃焼消失クロス材の場合には、図中のクロス材 17 の部分は、火炎溶射時に消失し表面硬化材の塗膜 15 がその隙間を埋めた形になる。

また、表面硬化材の塗膜を設けることにより、該表面硬化材の塗膜が溶射の際の断熱効果を発揮することができ、直接溶射熱がファイバーに伝わらない効果もあるなど、熱間でのファイバーの結晶化等による劣化を効果的に防止することができる。ただし、表面硬化材の原料組成物が多量にファイバー層内に浸潤しても、ファイバー層の断熱効果は変わらなくなる。したがって、表面硬化材の塗膜厚みは厚くする必要がなく、通常 0.1~10mm、好ましくは 0.5~5 mm、より好ましくは 1~3 mm の範囲である。表面硬化材の塗膜厚みが 10mm を超える場合には、ファイバー層の断熱効果が変わらない反面、施工にコストがかかり、経済的に好ましくない。一方、表面硬化材の塗膜厚みが 0.1mm 未満の場合には、表面硬化材の原料組成物がファイバー層内に多量に浸潤することもなく、ファイバー層の断熱

性を阻害する心配はないが、表面硬化材の塗膜本来の機能を十分に発揮できず、ファイバー及び溶射皮膜間の強固な接着性を十分に発現させるのが困難となる。なお、ここでいう「表面硬化材の塗膜の厚み」は、表面硬化材の塗膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよいものとする。

ここでいう「表面硬化材の塗膜」とは、以下の役割および必要特性を有するものであれば特に制限されるものではない。

1. 役割

(1) 表面硬化材の原料組成物の塗布・乾燥後に、ファイバー表面上に平坦で堅い表面硬化材の塗膜層を形成する。

すなわち、これにより、溶射層が隙間を作らずきれいに付着するようにすることができる。

(2) 表面硬化材の原料組成物の塗布時に、ファイバー内に液体またはペースト状の表面硬化材の原料組成物が侵入（浸潤）し、ファイバーと表面硬化材の原料組成物の複合層を形成する。該複合層は、乾燥後には表面硬化材単独の塗膜（被覆）層と無機質断熱ファイバー（母材ファイバー）層との間の接着層を形成する。

(3) 上記表面硬化材単独の塗膜（被覆）層は、溶射時に高熱の火炎から無機質断熱ファイバー層を保護する働きもある。

(4) 溶射後の冷却時に、収縮する耐火セラミックスの溶射層の動きに従い、該耐火セラミックスの溶射層に亀裂が生じないようにする。

(5) ファイバーと溶射皮膜とのボンド（バインダー）的な役割を果たす。

2. 必要特性

(1) 施工時には、液状および／またはペースト状であること。すなわちある程度ファイバー層内に侵入（浸潤）できること。これ

と共に表面に皮膜層を形成すること。

(2) 乾燥後固化し、ファイバーとの複合層と皮膜層を形成すること。

(3) 溶射層の冷却収縮挙動に追従できること。すなわち、必ずしも溶射層の冷却収縮率に近似している必要はなく、表面硬化材層の組織が柔軟ないしルーズで変形能があればよい。

(4) 耐火断熱材であること。好ましくは耐用性として耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた高耐用性耐火断熱材であること。

3. 表面硬化材塗膜の材質・使用例

(1) 以上の役割および必要特性を有する表面硬化材塗膜は、基本的に無機質断熱ファイバーの加熱収縮率に類似させたものである。ただし、表面の塗膜（被覆）層の耐食性を高めるため、アルミナ-シリカ系の場合などはアルミナリッチ組成のものが好ましい。

(2) 表面硬化材塗膜の原材料である表面硬化材の原料組成物の成分組成は、液体部分は水等の分散媒ないし溶媒であり、固体部分はフィラー（粒状）や微細ファイバーなどの表面硬化材成分である。さらに有機バインダー（常温で強度発現）、無機バインダー（高温で強度発現）、分散媒（界面活性剤）などを適量含有していても良い。

(3) 表面硬化材成分の1種である微細ファイバーが無機質断熱ファイバーと表面硬化材成分の他の1種であるフィラーにからみつき、バインダーの働きと相まって強度を発現する。よって、該微細ファイバーを適量含有するものが望ましい。

(4) 使用量は、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物として、通常 $0.5 \sim 30 \text{ kg/m}^2$ (固形分のみで $0.3 \sim 18 \text{ kg/m}^2$)、好ましくは $1.5 \sim 10 \text{ kg/m}^2$ (固形分のみで $1.0 \sim 6 \text{ kg/m}^2$)、より

好ましくは $3 \sim 10 \text{ kg/m}^2$ (固形分のみで $1.8 \sim 6 \text{ kg/m}^2$) である。表面硬化材の原料組成物の使用量が 0.5 kg/m^2 (固形分のみで 0.3 kg/m^2) 未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層の表面に十分に形成されず、ファイバー層の断熱効果が不十分であったり、無機質断熱ファイバー層内部への浸潤が不十分な場合があるなど強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、表面硬化材の原料組成物の使用量が 30 kg/m^2 (固形分のみで 18 kg/m^2) を超える場合には、ファイバー層の断熱効果が変わらない反面、施工にコストがかかり、経済的に好ましくない。なお、ここでいう固形分は、表面硬化材の原料組成物を乾燥・焼成して得られる表面硬化材の塗膜の使用量 (密度) に相当する。

また、本発明では、クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程で燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を「介して」耐火セラミックスの溶射皮膜を有するとして、「介して」を用いたのは、これら 3 ～ 4 者を含む多層構造であっても良く、表面硬化材の特性上、表面硬化材を無機質断熱ファイバー (さらにはクロス材) 側をそれに馴染む組成材料とし、耐火セラミックスの溶射皮膜側に面する側をそれに適する組成材料とすることが良好な結果を生むものとして、表面硬化材の塗膜が多層構造である場合を含んでおり、表面硬化材の塗膜がより一層よく付着することができ、ひいては溶射皮膜の接着性 (融着性) もより一段と良好になるものである。

上記耐火セラミックスとしては、特に制限されるものではなく、使用用途に応じて最適な材料を適宜選択すれば良く、従来公知の耐火セラミックスを適宜利用することができる。具体的には、アルミナ・シリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグ

ネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものなどが挙げられる。好ましくはアルミナとシリカとジルコニア、ムライトとジルコニア、マグネシアとドロマイト、マグネシアとクロミヤとシリカとジルコニア、アルミナとシリカとマグネシア、アルミナとマグネシア、アルミナとシリカなどである。

上記耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みは、使用形態及び使用用途によって最適な厚さが異なるため一義的に規定することはできないが、耐用性（耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性）を確保する観点からは、0.1～100mm、好ましくは0.5～50mm、より好ましくは1～25mmの範囲である。かかる範囲内で使用形態及び使用用途に応じた厚さを適宜決定すればよい。耐火セラミックスの溶射皮膜の厚みが0.1mm未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、100mmを超える場合には、十分な耐用性が確保できており、より厚い溶射皮膜を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済であるほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。なお、ここでいう「耐火セラミックスの溶射皮膜の厚み」は、耐火セラミックスの溶射皮膜のいかなる部分においても上記に規定する厚み範囲内にあればよいものとする。

上記耐火セラミックスの溶射皮膜の使用量は、通常0.5～500kg/m²、好ましくは3～250kg/m²、より好ましくは5～125kg/m²である。該使用量が、0.5kg/m²未満の場合には、耐用性の確保が充分でなくなるため好ましくなく、一方、500kg/m²を超える場合には、十分な耐用性が確保できており、より多くの使用量を確保するに見合うだけの更なる効果が得られず、不経済である

ほか、溶射皮膜の自重によりファイバー層から脱落するおそれがある。

本発明の高耐用性断熱材の製造方法としては、(1) 所望の形状の無機質断熱ファイバーの表面に適当な装着手段によりクロス材を装着し、(2) 従来公知の塗布(ないし塗装)技術により、無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に、液状またはペースト状の表面硬化材の原料組成物を塗布し(必要に応じて乾燥して表面硬化材塗膜とし)た後、(3) 従来公知の溶射技術により、該表面硬化材の原料組成物の塗布面ないし表面硬化材の塗膜面に耐火セラミックス粉末材料を溶射することにより、表面硬化材の塗膜面上に耐火セラミックスの溶射皮膜を形成するものであればよい。好ましくは、上記高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面にクロス材を装着し、該無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材の原料組成物を塗布し、該無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とするものである。

上記無機質断熱ファイバーについては、既に上述した通りであるので、重複を避けるためここでの説明は省略する。

また、無機質断熱ファイバーの製造方法については、特に制限されるものではなく、例えば、特開昭63-60125号公報；無機繊維の製造方法及び装置、特開昭63-21234号公報；無機熔融物の供給方法及びその装置、などに記載の無機質断熱ファイバーの製造方法など、従来公知の無機質断熱ファイバー製造技術が適宜利用できるものであるが、これらに制限されるものではなく、アルコラート、アルコキシド系の有機無機化合物から水和反応で合成中に紡糸される方法もある。

上記クロス材については、既に上述した通りであるので、重複を避けるためここでの説明は省略する。

該クロス材の製造方法については、特に制限されるものではなく、従来公知の繊維加工方法などを適宜利用することができるほか、すでに市販の各種布材を加工して所望の大きさのクロス材としてもよい。

また、該クロス材の装着方法としては、特に制限されるものではなく、最も広義に解されるべきものであり、例えば、実開昭62-52894号公報に示されるように、セラミックファイバーブランケットを葛折り状に折り畳んで造ったセラミックファイバーブロックにおいて、高温雰囲気さらされる該ブロックの露出側折り曲げ部分の表面に保護シートで被ったことを特徴とするセラミックファイバーブロックが考案されているが、該保護シート部位に本発明のクロス材を装着する場合、葛折りの間に挟み込むことでクロスを装着したり、折り畳んで造ったセラミックファイバーブロック全体をひも状のもので固定するため両端面の部分のクロスを該ひも状のものに挟み装着するなどの方法がとれる。また、該セラミックファイバーブランケットを葛折りにする以前に、ポリビニルアルコール水溶液などの糊状物質をクロスに塗布しブランケットへ付着、乾燥させ、葛折り状に畳むことで前記装着方法と合わせる方法がとれる。

さらに、セラミックファイバーの形状を限定せずに以下のクロス材の装着方法がある。接着剤または粘着剤を使って全体ないし一部を適当に張りつけてもよいし、クロス材の端面にひもを取り付けて、該ひもを無機質断熱ファイバーに巻き付けて固定してもよいし、また袋状のクロス材として無機質断熱ファイバー全体を包み込んでもよいし、また、ホッチキスなどの固定具で無機質断熱ファイバーにクロス材を止めてもよいし、無機質断熱ファイバー表面にクロス

材をのせ、輪ゴムやひもなどで固定してもよい。

上記表面硬化材の原料組成物は、上述した表面硬化材塗膜の成分を含有する液状またはペースト状のものであればよい。これにより、従来公知の塗布技術により無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に効果的に塗布することができるものであり、上記に規定する表面硬化材塗膜の役割および必要特性を満足させることができるものである。

したがって、表面硬化材の原料組成物としては、上記表面硬化材塗膜の成分以外に、揮発性の分散媒または溶媒、さらに必要に応じて適当な分散剤（界面活性剤）、バインダー、気泡形成のための粒状、繊維状の有機物、分散質の粘度を調整する高分子化合物などの成分が含有されていてもよい。

上記表面硬化材塗膜の成分は、塗布後、必要により乾燥し、溶射時の高熱により表面硬化材を焼成することで所望の表面硬化材の塗膜を形成することができるものであればよく、既に上述した表面硬化材塗膜の成分をフィラー（粒状）、微細ファイバーなどの形態で含有しているものである。特に、微細ファイバーは、無機質断熱ファイバー（さらにはクロス材）とフィラーにからみつき、バインダーとの働きと相まって強度を発現することができるという利点を有するものである。したがって、微細ファイバーの形態の表面硬化材塗膜の成分（固形分）が、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常2～20質量%、好ましくは4～15質量%、より好ましくは5～10質量%の範囲で含有されていることが望ましい。径は1～10 μm が好ましい。アスペクト比（長さ／直径）は100～4000が好ましい。径が1 μm 未満のファイバーは製造が困難であり、10 μm を超えるとフィラーにからみつきにくくなる。アスペクト比が100未満になるとフィラーにからみつきにくくなり、4000を超えると表面が均

一でなくなり溶射皮膜がはがれやすくなる。

また、表面硬化材塗膜の成分全体の含有量は、表面硬化材の原料組成物全体に対して、通常35～95質量%、好ましくは40～80質量%、より好ましくは55～75質量%の範囲である。35質量%未満の場合には、表面硬化材塗膜が無機質断熱ファイバー層内部に浸潤して、無機質断熱ファイバー層内部から表面（さらにはクロス材）にかけて十分に形成されず、無機質断熱ファイバーとの十分なからみつきによる強固な溶射皮膜の形成が困難となる。一方、95質量%を超える場合には、均一に塗布できにくくなる。なお、表面硬化材成分の個々の含有量（配合比）については、既に上述した通りであるのでここでは省略する。

該表面硬化材塗膜の成分は、通常数種類の化学組成成分からなるが、液状またはペースト状にし易いように、形態により差異はあるものの、いずれの表面硬化材塗膜の成分に関しても、粒径は、通常0.01～1000 μm 、好ましくは0.01～300 μm 、より好ましくは0.01～100 μm の範囲の大きさである。表面硬化材成分の大きさが0.01 μm 未満の場合には、製造が困難であり、一方、1000 μm を超える場合には、均一に塗布できにくくなるほか、クロス材の編み目や織り目などの隙間を透過する際に、透過しやすい溶液成分と透過されにくい固形分とに分離されやすいため好ましくない。

上記分散媒または溶媒成分としては、表面硬化材の原料組成物がクロス材を通して分離されることなくファイバー内に侵入（浸潤）しやすいように液状またはペースト状になるように、表面硬化材成分を有効に分散媒または溶媒中に分散または溶解させることができるものであればよく、具体的には、水が例示できるが、特にこれらに制限されるものではない。

また、必要に応じて配合される分散剤（または界面活性剤）とし

ては、特に制限されるものではなく、従来公知の無機系分散剤、界面活性剤、コロイド化剤など、その名称に拘泥されるものではなく、有効に、表面硬化材塗膜の成分を分散媒中に均一に分散させることができるものであればよい。

さらに、必要に応じて配合されるバインダーとしては、特に制限されるものではなく、従来公知の有機バインダー（常温で強度発現）、および無機バインダー（高温で強度発現）などを適当に利用することができる。具体的には、コロイダルシリカ、珪酸塩、リン酸塩、普通セメントおよびアルミナセメント等が挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

また、ここでいう「塗布」とは、その名称に拘泥されるものではなく、最も広義に解釈されるべきものであり、刷毛塗り、小手塗り、手塗りなどによる塗布、スプレーなどによる噴霧（吹付け）による塗布、含浸（ドブズケ）などによる塗布など、従来公知の塗布（ないし塗装）技術を幅広く適用できるものである。表面硬化材を塗布した後、10～60分間自然乾燥し、その後、溶射機の火炎により1000～1500℃で1～20分間乾燥させることが好ましい。

また、表面硬化材の塗膜ないし原料組成物の塗布面に溶射することのできる耐火セラミックス粉末材料の材質としては、既に上記耐火セラミックスの溶射皮膜の項で説明した通りであり、ここでの説明は省略する。

上記耐火セラミックス粉末材料の粒径としては、溶射時の熱エネルギーにより被塗物表面（具体的には、表面硬化剤の原料組成物の塗布面ないし塗膜面上）に完全に熔融した状態で付着することができる粒径を有するものであれば特に制限されるものではなく、溶射装置能力や使用用途に応じて適宜決定されるものであるが、通常1～1000 μm 、好ましくは1～300 μm 、より好ましくは10～210 μm

mの範囲である。耐火セラミック粉末材料の粒径が1 μ m未満の場合には、粉体の流動性の低下による均一な粉体吐出が不可能となり、均一な皮膜層の厚みが得られない、溶射皮膜中に未熔融層が混在するなどの問題が生じる。一方、1000 μ mを超える場合には、耐火セラミックス粉末材料が熔融せず、強固な接着性が得られない、また、緻密かつ高強度な施工体を得られないなどの問題が生じる。

また、上記耐火セラミックス粉末材料を溶射する際に、塗布された表面硬化材の原料組成物は、適当に乾燥されて塗膜化していてもよいし、乾燥されていなくてもよい。また、別途、乾燥後に加熱して強固に接着させても良いが、溶射熱を利用する方が経済性に優れるため好ましい。なお、表面硬化材の原料組成物に揮発性ないし可燃性の分散媒、および可燃性の分散媒（界面活性剤）や有機バインダー等を利用していても何ら問題はなく、塗布された表面硬化材の原料組成物も溶射により極めて高温になるためたやすく燃焼させることができるためである。よって、これらの揮発性成分は、得られる高耐用性断熱材の表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、可燃性成分の多くも表面硬化材の塗膜を構成するものではなく、わずかに残渣成分が含有されているのみである。同様に、クロス材についても、溶射熱により燃焼する材質のものであればこの時点で燃焼し消失してしまう（わずかに残渣成分が含有されている場合を含む）。

また、上記耐火セラミックス粉末材料の溶射方法としては、なんら限定されるべきものではなく、従来公知の各種溶射技術を適用することができるものであり、例えば、火炎溶射、プラズマ溶射、アーク溶射等により実施できるものである。好ましくは、溶射装置の小型化が可能であり携帯性に優れ、簡単に持ち運んだり及び取り扱い作業に便利な火炎溶射法が望ましい。より具体的には、特公昭57

－16309 号公報、特公昭57-56668号公報、特公昭58-32314号公報、特公昭58-46545号公報、特公昭60-40597号公報、特公昭60-54258号公報、特公昭61-10418号公報などに記載の溶射技術を適宜利用することができるものである。

溶射方法の一例として火炎溶射の例を図面を用いて説明すれば、図2に示すように、平均粒径 $20\mu\text{m}$ の耐火セラミックス粉末材料と、酸素ないし酸素富化ガスなどの酸素源と、LPGなどの燃料源とを各配管23(LPG配管)、25(酸素配管)、27(セラミックス粉末配管)を通じて溶射バーナー21に供給し、ここで、LPGなどの燃料源と酸素などの酸素源とを燃やして火炎29を発生し、耐火セラミックス粉末材料と共に噴射させる。これにより溶射バーナー21から噴射された 2000°C 以上の高温の火炎29内を移動中に耐火セラミックス粉末材料が完全に熔融した状態になり、クロス材33を装着した無機質断熱ファイバー31表面に形成された表面硬化材の原料組成物ないし塗膜35の塗布面または塗膜面に火炎と共に吹き付けられ、耐火セラミックスの溶射皮膜37を形成することができるものである。

次に、本発明の高耐用性断熱材の用途としては、該高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として利用し得るものであればよく、具体的には、炉、煙排出装置、トンネルなどが挙げられる。

すなわち、本発明に係る炉は、上記高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とするものである。

上記高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として適用し得る炉としては、特に制限されるものではなく、例えば、加熱炉、熱風炉、熱処理炉、電気炉などの窯炉；高炉、転炉、精錬炉などの製鉄用溶炉など；鋳物溶解・精錬炉、アルミニウム溶解・精錬炉、亜鉛溶解・精錬炉、銅溶解・精錬炉などの各種金属溶解・精錬炉；ガラス溶解炉、セメントキルン、石灰キルン、陶磁器焼成炉、焼却炉、

熔融炉などが例示できるが、これらに制限されるものではない。

また本発明の炉において、上記高耐用性断熱材は、耐火物の一部または全部として適用し得るものであり、具体的には、炉壁、天井、炉蓋、支柱、カバー類などに適用できるほか、各種金属溶解・精錬容器、溶銑鍋、取鍋、トーピードカーなどの各種熔融金属搬送容器などに適用できる。

とりわけ、従来の耐火レンガまでの強度を必要としない天井や銑鍋・鋼鍋の蓋、精錬用のシール蓋、樋カバー、タンディッシュ（以下、単にTDとも略記する。）カバーなどでは、耐火物の全部を本発明の高耐用性断熱材材で代替えできるため、部分的な補修などの際に極めて作業効率が良く、また破損した部分のみを交換して補修できるため、極めて経済性にも優れる。さらに、こうした天井などを支える支柱や炉壁の構造も天井などの支持強度が大幅に軽減できるため、炉全体の軽量化が図れるものである。

次に、本発明の煙排出装置は、上記高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とするものである。

ここで、煙排出装置としては、煙突および煙道などが例示できる。

これらの煙排出装置では、従来の耐火レンガのような強度を必要としないため、耐火物の全部を本発明の高耐用性断熱材材で代替えできるため、構造物全体の質量を大幅に軽減できるほか、その後の使用により部分的に破損した場合にも、破損した部分のみを交換して補修できるため作業効率が良く、極めて経済性にも優れる。

本発明に係るトンネルは、上記高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することを特徴とするものである。

該トンネルとしては、道路トンネル、鉄道トンネル、地下鉄や地下街の地下道（地下トンネル）などが例示できる。

これらのトンネルでは、火災発生時のトンネルコンクリートの保護目的に耐火物を使用するものであり、軽量化が重要である。特に、天井部分などに施工した高耐用性断熱材が崩落事故を起した場合にも、殆ど自動車、電車、人等に危害を与える心配がなく安全でもある。

また、本発明の高耐用性断熱材の用途である炉、煙排出装置、トンネルなどに該高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として利用する方法（施工方法）としては、特に制限されるものではなく、既存の耐火物であるレンガと同様に、一定の大きさに製造した高耐用性断熱材のブロック等を適当な取付部材等で固定していけばよいが、これらに限定されるものではない。

好ましくは、上記した各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに、予めクロス材を装着してなる無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材を塗布し、無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成する方法である。これは、予め高耐用性断熱材を製造した上で、それぞれの用途に使用する場合には、個々の高耐用性断熱材のつなぎ目に隙間ができやすく、十分な断熱効果が得られにくい場合があるが、当該施工方法では、高耐用性断熱材の製造と、各種用途への施工とを同時に行うものであり、毛羽立ちの心配もなく取り扱い性に優れ効率的であり、かつ強固で切れ目のない強固に接着した溶射皮膜を形成できる。また、予め適用部位に設置したファイバー同士のつなぎ目部分にも、火炎溶射により途切れることなく連続的に溶射皮膜を形成できるため、断熱効果に優れるものである。さらに、画一的なブロック状などのものでは対応できないような現物合わせの

必要な用途や部位においても有効かつ効果的である。

実施例

実施例 1

ブロック状の無機質断熱ファイバーとして表 1 に示す化学組成を有するファイバーブロック 1 (ファイバーの平均繊維径 $4\ \mu\text{m}$ 、ブロックの幅 300mm、長さ 300mm、厚み 300mm；長さ方向は外的な加重がない状態から容積基準で 30% 圧縮して測定した。ブロックの密度 $130\text{kg}/\text{m}^3$) を用いた。

クロス材として、材質がレーヨンで、目開きの大きさは約 $1.2 \times 1.6\text{mm}$ のクロスを使用した。具体的には、東邦レーヨン株式会社製トービス 30 番手 (縦、横糸共) 単糸、平織り、打込本数は 2.54cm 間に縦 18 本、横 14 本のクロス材を使用した。

上記クロス材を用いて、セラミックファイバーブランケットを葛折り状に折り畳んで造った上記セラミックファイバーブロック 1 において、高温雰囲気さらされる該ブロックの露出側折り曲げ部分の表面をクロス材で被った。葛折りの間に挟み込むことでクロスを装着し、両端面の部分のクロス材を高温にさらされない側へ折り込み装着した。次に、図 3, 4 に示すように、セラミックファイバーブロックを固定するチャンネル 40 を TD カバー 41 の鉄皮に溶接し、TD カバー 41 の一部に設置した。TD カバー 41 の一部に設置した後、該セラミックファイバーブロック 31 において前記の方法で被覆できない高温雰囲気に稼働面として露出される面 31a は、該セラミックファイバーブランケットに、住友スリーエム株式会社製スプレーのり 55 を使用して、アクリルゴムをブランケットに散布しクロス材 33 を糊付けして装着した。

このファイバーブロック 1 のクロス材装着面に表面硬化材の原料組成物 (表 1 の表面硬化材塗膜とする詳しい成分組成；アルミナ 40

質量%、シリカ 9 質量%、ジルコニア 1 質量%、水 50 質量%で合計 100 質量%に対して PVA の 10 質量%水溶液を 2 質量%添加) を使用量 8 kg/m^2 (固形分のみで 4 kg/m^2) となるように吹き付けにより塗布した。30 分自然乾燥し、溶射機の火炎を使って 1000°C で 5 分間乾燥させた。

表面硬化材の原料組成物の塗布面に、表 1 に示すように最大粒径 $210 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 70 質量%と最大粒径 $210 \mu\text{m}$ のシリカ粉末 30 質量%からなる耐火セラミックス粉末材料に、図 2 に示すように酸素と LPG とを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより、表面硬化材の原料組成物を火炎溶射により焼成して、厚み 3 mm の表面硬化材の塗膜 1 を形成すると共に、厚み 3 mm で、使用量が 5 kg/m^2 の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体 1 を形成し、高耐用性断熱材 (1) を得ると同時に、該高耐用性断熱材 (1) を耐火物の一部として有する TDカバー (1) を作製した。塗膜 1 および溶射施工体 1 の厚みはいずれも同様の方法で形成した施工体を樹脂に埋め込み、断面を観察する方法により測定した。得られた表面硬化材の塗膜 1 および溶射施工体 1 の化学組成を表 1 に示す。

次に、得られた高耐用性断熱材 (1) ないし TDカバー (1) を用いて、接着性 (溶射施工体の浮き)、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用 (溶射残存または損傷状況) および全体評価を行った。その結果を表 2 に示す。

実施例 2

実施例 1 において、溶射施工体 1 の厚み 3 mm を 10 mm に変えた以外は実施例 1 と同様にして高耐用性断熱材 (2) を得ると同時に、該高耐用性断熱材 (2) を耐火物の一部として有する TDカバー (2) を作製した。

次に、得られた高耐用性断熱材 (2) ないし TDカバー (2) を用

いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表 2 に示す。

実施例 3

実施例 1 において、ファイバーブロック 1 に代えてブロック状の無機質断熱ファイバーとして表 1 に示す化学組成を有するファイバーブロック 2（ファイバーの平均繊維径 $3\ \mu\text{m}$ 、ブロックの幅 300mm 、長さ 300mm 、厚み 300mm ；長さ方向は外的な加重がない状態から容積基準で 30% 圧縮して測定した。ブロックの密度 $130\text{kg}/\text{m}^3$ ）を用い、溶射施工体 1 に代えて、最大粒径 $210\ \mu\text{m}$ のアルミナ粉末 85 質量% と最大粒径 $210\ \mu\text{m}$ のマグネシア粉末 15 質量% からなる耐火セラミックス粉末材料に、図 2 に示すように酸素と LPG とを加え、溶射バーナーにより火炎溶射することにより厚み 3mm で、使用量が $5\text{kg}/\text{m}^2$ の耐火セラミックスの溶射皮膜として溶射施工体 2 を形成した以外は、実施例 1 と同様にして高耐用性断熱材（3）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（3）を耐火物の一部として有する TDカバー（3）を作製した。

次に、得られた高耐用性断熱材（3）ないし TDカバー（3）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表 2 に示す。

実施例 4

実施例 3 において、溶射施工体 2 の厚み 3mm を 10mm に変えた以外は実施例 3 と同様にして高耐用性断熱材（4）を得ると同時に、該高耐用性断熱材（4）を耐火物の一部として有する TDカバー（4）を作製した。

次に、得られた高耐用性断熱材（4）ないし TDカバー（4）を用

いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を下記表 2 に示す。

比較例 1

実施例 1 において、クロス材を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして比較用高耐用性断熱材（1）を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材（1）を耐火物の一部として有する比較用TDカバー（1）を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（1）ないし比較用TDカバー（1）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表 2 に示す。

比較例 2

実施例 2 において、クロス材を用いなかった以外は、実施例 2 と同様にして比較用高耐用性断熱材（2）を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材（2）を耐火物の一部として有する比較用TDカバー（2）を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（2）ないし比較用TDカバー（2）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表 2 に示す。

比較例 3

実施例 3 において、クロス材を用いなかった以外は、実施例 3 と同様にして比較用高耐用性断熱材（3）を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材（3）を耐火物の 1 部として有する比較用TDカバー（3）を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（3）ないし比較用TDカバ

ー（３）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表２に示す。

比較例 4

実施例 4 において、クロス材を用いなかった以外は、実施例 4 と同様にして比較用高耐用性断熱材（４）を得ると同時に、該比較用高耐用性断熱材（４）を耐火物の１部として有する比較用TDカバー（４）を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（４）ないし比較用TDカバー（４）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表２に示す。

比較例 5

実施例 1 において、クロス材および表面硬化材を用いなかった以外は、実施例 1 と同様にして比較用高耐用性断熱材（５）を得、その他は他の比較例 1 ～ 4 と同様として該比較用高耐用性断熱材（５）を耐火物の一部として有する比較用TDカバー（５）を作製した。

次に、得られた比較用高耐用性断熱材（５）ないし比較用TDカバー（５）を用いて、接着性（溶射施工体の浮き）、溶損深さ、ミルスケール付着指数、実炉試用（溶射残存または損傷状況）および全体評価を行った。その結果を表２に示す。

表 1

		ファイバー ブロック1	ファイバー ブロック2	表面硬化 材塗膜1	溶射施 工体1	溶射施 工体2
化学成分 (質量%)	Al_2O_3	70	35	80	70	85
	SiO_2	30	50	18	30	—
	MgO	—	—	—	—	15
	ZrO_2	—	15	2	—	—

表 2

	実施例					比較例				
	1	2	3	4		1	2	3	4	5
No.										
ファイバーブロック1 厚み(mm) ※1	300	300	—	—		300	300	—	—	500
ファイバーブロック2 厚み(mm) ※2	—	—	300	300		—	—	300	300	—
クロス材の使用・装着	あり	あり	あり	あり		なし	なし	なし	なし	なし
表面硬化材塗膜の厚み (mm) ※3	3	3	3	3		3	3	3	3	—
溶射施工体1(mm) ※4	3	10	—	—		3	10	—	—	3
溶射施工体2(mm) ※5	—	—	3	10		—	—	3	10	—
接着性(溶射施工体の 浮き)	○	○	○	○		○	○	○	○	△～×
溶損深さ ※6	浸食無	浸食無	浸食無	浸食無		浸食無	浸食無	浸食無	浸食無	浸食無
ミルスケール付着指数 ※7	100	99	98	99		155	153	148	147	158
実炉試用(溶射残存または 損傷状況) ※8	>6カ月	>6カ月	>6カ月	>6カ月		3～3.5 カ月	3～3.5 カ月	3～3.5 カ月	3～3.5 カ月	2日後無
評価	◎	◎	◎	◎		○	○	○	○	×

※1～5; ファイバーブロック、表面硬化材塗膜及び溶射施工体はそれぞれ表1に示す化学成分組成を有するものである。

※6; 火炎溶射を用いて溶射施工体表面にミルスケールを溶融状態で10秒間吹き付けたときの浸食深さを測定した。

「浸食無」はミルスケールが溶射施工体表面への付着はするが溶損は起こっていないことを示す。

※7; 火炎溶射を用いて溶射施工体から1mの距離を保ち溶融したミルスケールを吹き付けたときの付着量を指数化して表示した。

指数の大きい方がミルスケールの付着が多い。

※8; TDカパーの一部に設置し損傷状況、耐用の有無を定期的に確認した。

上記試験方法およびその評価基準

(1) 接着性 (溶射施工体の浮き)

・試験方法；火炎溶射（火炎温度；2400℃）を5～10分間／ m^2 行った後の溶射施工体と、ファイバー（クロス材装着面を含む）または表面硬化材の塗膜との間の接着性（溶射施工体の浮きないし剥離）を、目視観察および樹脂に埋め込み断面を顕微鏡観察して接着性を評価した。

・評価基準；○…溶射施工体の浮きは認められず、接着性は良好である。

△…溶射層の組織がポーラスで接着性が不十分である。

×…溶射層とファイバー間で剥離している。

(2) 溶損深さ

・試験方法；火炎溶射（火炎温度；2400℃）を用いて溶射施工体またはファイバー、表面硬化材の塗膜上にミルスケールを熔融状態で10秒間／ m^2 で吹き付けたときの浸食深さを測定した。

・評価基準；浸食無しは、ミルスケールが溶射施工体表面への付着はするが溶損は起こっていないことを示す。溶損の有無は、対象の試験片を埋め込みして得られた断面の形状から認定した。

(3) ミルスケール付着指数

・試験方法；火炎溶射を用いて溶射施工体から1 mの距離を保ち熔融したミルスケールを吹き付けしたときの付着量を測定した。

・ミルスケール付着指数の算出方法；ミルスケール付着量を下記式に従って指数化した。下記式からもわかるように、指数の大きい方がミルスケールの付着が多いものである。

・ミルスケール付着指数の算出方法；

（ミルスケール付着指数）＝ $100 \times \left(\left(\text{ミルスケール付着量} \right) / \right.$

(実施例 1 のミルスケール付着量)

(ミルスケール付着量) = ((ミルスケール溶射吹付後ファイバーブロックの質量) - (ミルスケール溶射吹付前ファイバーブロックの質量))

(4) 実炉試用 (溶射残存または損傷状況)

・試験方法; TDカバーの一部に設置して、実機TDで使用した。

鋼種は普通鋼、溶鋼温度は1550～1580℃、プラズマ加熱装置によりTDカバー近傍の雰囲気温度は約1800℃、300～450分の鑄造時間で1日に1回から3回の実用に供した。鑄造中に生じるスプラッシュでTDカバーへのスケール付着が生じるため、それによる損傷を観察した。

・評価基準; TDカバーの試験片部位を目視観察し、溶損の大小、溶射部位の欠落・剥離の有無等を判断した。

実施例 1 から実施例 4 は、6ヶ月を経過した時点で溶射部位の欠落・剥離がなく、軽微な溶損が観察される程度であり、耐用性が求められる条件下で長期間にわたって使用に供せると判断した。

比較例 1 ～ 4 でも、3 ～ 3.5ヶ月を経過した時点で溶射部位の欠落・剥離がなく、軽微な溶損が観察される程度であったが、当該期間をさらに越えて使用する場合には、溶損部位の欠落・剥離が観察された。本実施例に比して取り替え頻度は増えるが、今後の使用に供せると判断した。

比較例 5 は、2日の使用後に観察した結果、溶損部位の欠落・剥離が観察された。今後の使用には供せられないと判断した。

(5) 全体評価

実施例 1 から実施例 4 は、前記の耐スケール性に加え、6ヶ月に及び高温へ使用し、また毎回の昇降温を繰り返し、一部に付着したスラグにも問題なく使用でき、飛散した溶鉄にも問題なく使用でき

たことから、耐熱性、耐熱衝撃性、耐スラグ性、耐溶鉄性、機械的衝撃性に極めて優れているとして「◎；極めて良好」と評価した。

比較例 1 から比較例 4 でも、3 ～ 3.5 ヶ月に及び高温へ使用し、また毎回の昇降温を繰り返し、一部に付着したスラグにも問題なく使用でき、飛散した溶鉄にも問題なく使用できたことから、本実施例に比べるとその耐用性に劣るものの、従来の表面硬化材塗膜を有しない高耐用性断熱材よりも格段に耐熱性、耐熱衝撃性、耐スラグ性、耐溶鉄性、機械的衝撃性に優れているとして「○；普通」と評価した。

比較例 5 は、2 日の使用後に観察した結果、溶損部位の欠落・剥離が観察され、比較するほどの耐用性が無い「×：不適」と判断された。

産業上の利用可能性

本発明の高耐用性断熱材は、クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程での耐火セラミックス粉末材料の火炎溶射により燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有するようにすることにより、表面の平滑性並びに塗膜及び皮膜厚の均一性に優れ、表面の凹凸や亀裂などが大幅に改善されるため使用寿命が大幅に向上し、さらに該表面硬化材塗膜がファイバーと溶射皮膜とのボンド（バインダー）的な役割を果たし、それぞれに対しより高い接着性を有するため、極めて強固な溶射皮膜にできる。したがって、この溶射皮膜は、ミルスケール、アルカリなどのアタックを防止するなど耐食性に極めて優れると共に、高速の熱風や粉塵によるファイバー組成の破壊防止に大きな効果があり、使用寿命の大幅な向上に大きく寄与し得るもので

ある。

また、本発明の高耐用性断熱材の製造方法は、無機質断熱ファイバーの表面にクロス材を装着し、該無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に、表面硬化材の原料組成物を塗布、該無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に、耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射し、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することにより、表面の平滑性並びに塗膜及び皮膜厚の均一性に優れ、表面の凹凸や亀裂などが大幅に改善され、さらに耐熱性、耐スラグ性、耐溶鉄性、耐磨耗性、耐機械的衝撃性に優れた耐火セラミックスの溶射皮膜を形成させることができ、耐用性に優れた高耐用性断熱材を製造することができる。

さらに、本発明の高耐用性断熱材の用途である、炉、煙排出装置、トンネルでは、高耐用性断熱材を耐火物の一部または全部として有することにより、既存のレンガなどの耐火物に比して軽量化、薄型化が図れるため取り扱い作業性が良好で、さらに耐用性に極めて優れるため、その寿命を大幅に向上させることができる。

さらにまた、本発明の各種用途への高耐用性断熱材の施工方法では、各種用途に高耐用性断熱材を施工する際に、鉄皮、耐火物またはコンクリートに、予めクロス材を装着してなる無機質断熱ファイバーを設置し、前記ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材を塗布し、無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面平滑性及び取り扱い性に優れたクロス材装着済み無機質断熱ファイバーを利用することができ、この表面平滑性を有するクロス材塗装面上に表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することができ、効率的でかつ極めて強固で切れ目のない溶射皮膜を形成できる。また、現物合わせの必要な用途や部位においても有効かつ効

果的である。

請 求 の 範 囲

1. クロス材が装着されている無機質断熱ファイバーの表面に、またはクロス材が製造過程で燃焼消失されるまで装着されていた無機質断熱ファイバーの表面に、表面硬化材の塗膜を介して耐火セラミックスの溶射皮膜を有することを特徴とする高耐用性断熱材。

2. 前記クロス材が、表面硬化材の原料組成物を分離させることなく透過し得る大きさの目開きを有することを特徴とする1に記載の高耐用性断熱材。

3. 前記クロス材の目開きの大きさが 0.2～10mmの範囲のものであることを特徴とする1または2に記載の高耐用性断熱材。

4. 前記クロス材が、燃焼消失クロス材若しくは不燃残留クロス材、またはこれらの組み合わせからなることを特徴とする1～3のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材の高耐用性断熱材。

5. 前記無機質断熱ファイバーが、アルミナーシリカ質、粘土質、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、炭化珪素、窒化珪素、炭素繊維またはこれらの2種以上の組み合わせからなることを特徴とする1～4のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材。

6. 前記耐火セラミックスの粉末材料が、アルミナーシリカ質、耐火粘土、ジルコニア、ムライト、ジルコン、マグネシア、カルシア、ドロマイト、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化珪素およびクロマイトの単体並びにそれらの複合物からなる群から選ばれてなる少なくとも1種のものであることを特徴とする1～5のいずれか1つに記載の高耐用性断熱材。

7. 前記表面硬化材の塗膜の熱間特性が、耐火セラミックスの溶射皮膜の熱間特性に類似したものであることを特徴とする1～6の

いずれか 1 つに記載の高耐用性断熱材。

8. 1～7のいずれか 1 つに記載の高耐用性断熱材を製造するに際し、無機質断熱ファイバーの表面にクロス材を装着し、

該無機質断熱ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材の原料組成物を塗布し、

該無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする高耐用性断熱材の製造方法。

9. 1～7のいずれか 1 つに記載の高耐用性断熱材を、耐火物の一部または全部として有することを特徴とする炉。

10. 1～7のいずれか 1 つに記載の高耐用性断熱材を、耐火物の一部または全部として有することを特徴とする煙排出装置。

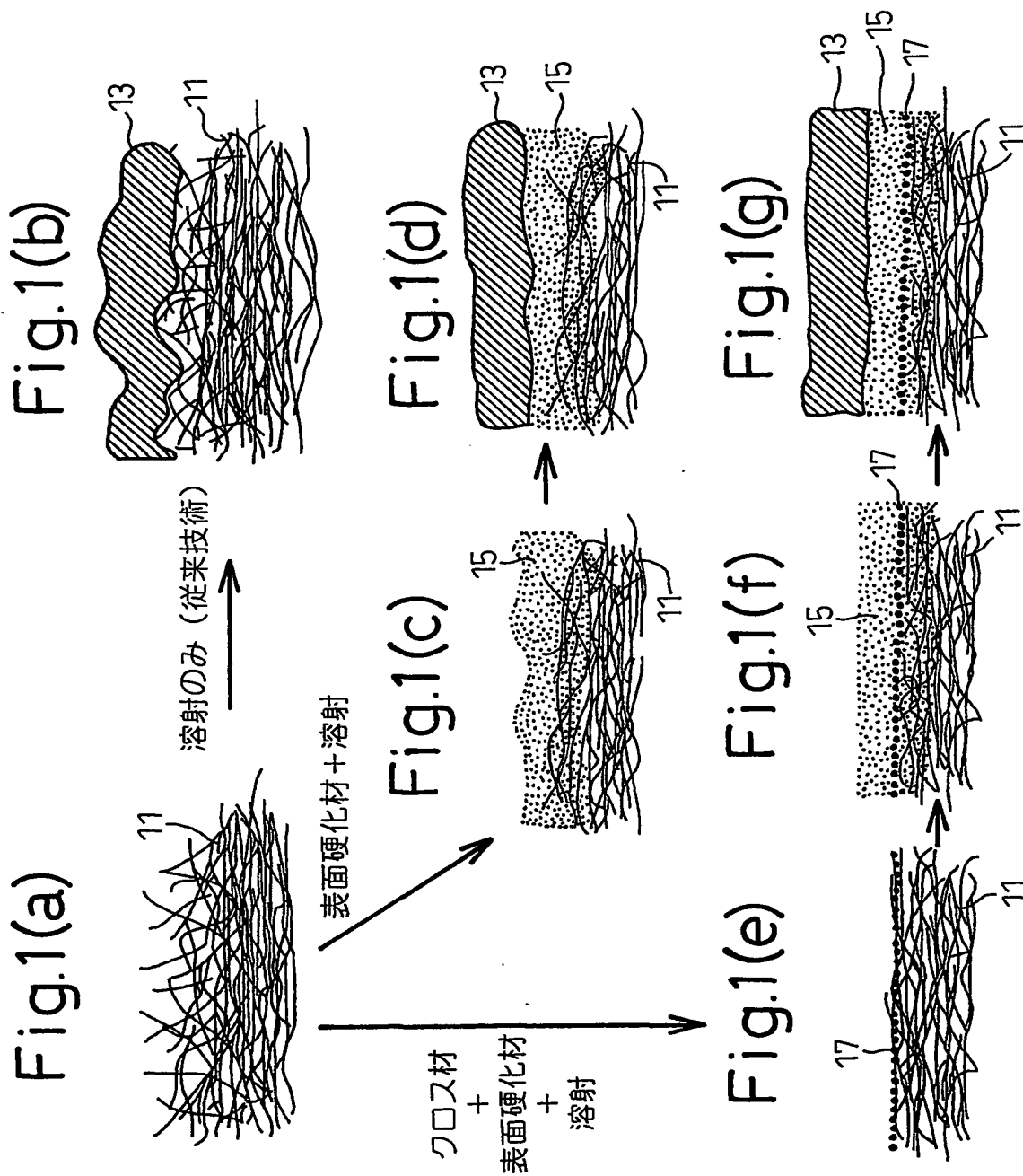
11. 1～7のいずれか 1 つに記載の高耐用性断熱材を、耐火物の一部または全部として有することを特徴とするトンネル。

12. 9～11のいずれか 1 つに記載の用途に高耐用性断熱材を施工する際に、

鉄皮、耐火物またはコンクリートに、予めクロス材を装着してなる無機質断熱ファイバーを設置し、

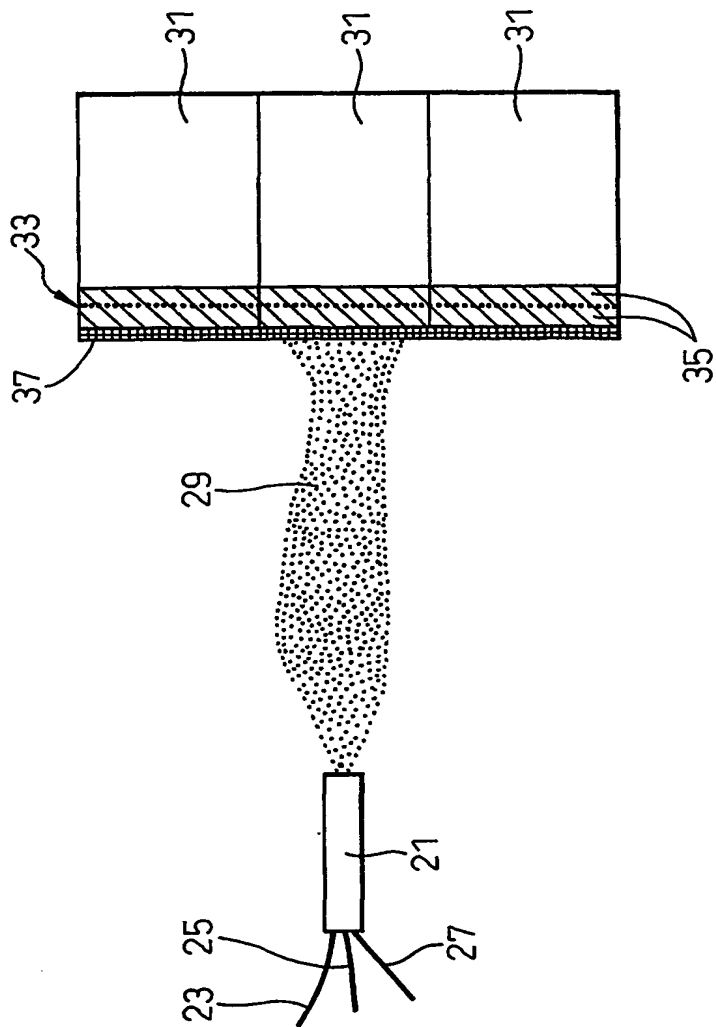
前記ファイバーのクロス材装着面に表面硬化材を塗布し、

無機質断熱ファイバーの表面硬化材の原料組成物塗布面に耐火セラミックス粉末材料を火炎溶射することにより、表面硬化材の塗膜および耐火セラミックスの溶射皮膜を形成することを特徴とする施工方法。



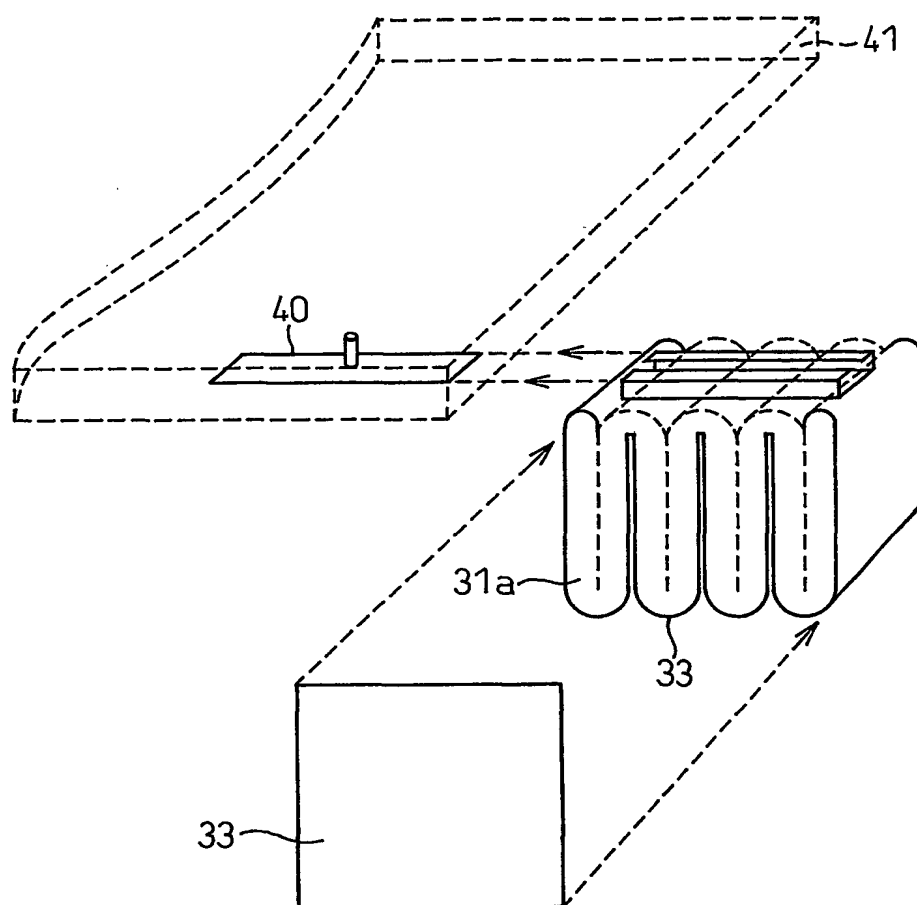
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig.2



THIS PAGE IS BLANK (USPTO)

Fig.3



THIS PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 4(a)

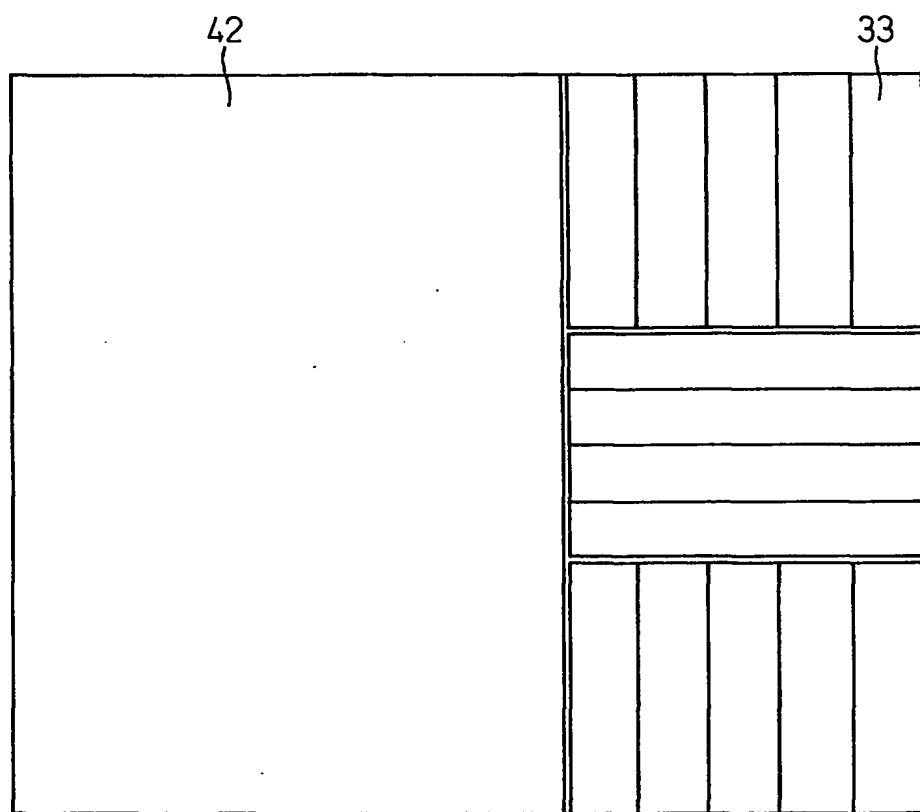
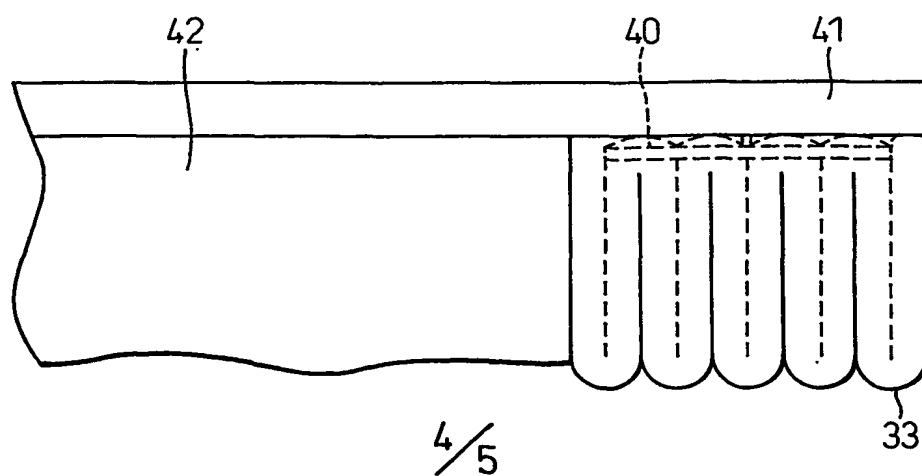


Fig. 4(b)



THIS PAGE BLANK (USPTO)

符号の説明

- 11…無機質断熱ファイバーの表面層
- 13…耐火セラミックスの溶射皮膜層
- 15…表面硬化材の塗膜
- 17…クロス材
- 21…溶射バーナー
- 23…LPG 配管
- 25…酸素配管
- 27…セラミックス粉末配管
- 29…火炎
- 31…無機質断熱ファイバー（セラミックファイバーブロック）
- 31 a …ファイバーブロックの高温雰囲気に移動面として露出される面
- 33…クロス材
- 35…表面硬化材の原料組成物・塗膜
- 37…耐火セラミックスの溶射皮膜
- 40…チャンネル
- 41…TDカバー
- 42…不定形（アルミナ）の無機質断熱ファイバー

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04195

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ C04B41/87, 41/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl.⁷ C04B41/80-41/91Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-302992 A (Ibiden Co., Ltd.), 1 26 October, 1992 (26.10.92) (Family: none)	1-12
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 91334/1974 (Laid-open No. 18349/1976), (Ibigawa Denki Kogyo K.K.), 10 February, 1976 (10.02.76) (Family: none)	1-12
A	JP 62-288183 A (Shinagawa Refractories Co., Ltd.), 15 December, 1987 (15.12.87) (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
08 August, 2001 (08.08.01)Date of mailing of the international search report
21 August, 2001 (21.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B41/87, 41/89

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B41/80~41/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-302992 A (イビデン株式会社) 26. 10月. 1992 (26. 10. 92), (ファミリーなし)	1-12
A	日本国実用新案登録出願49-91334号 (日本国実用新案登録 出願公開51-18349号) の願書に添付した明細書及び図面の 内容を撮影したマイクロフィルム (揖斐川電気工業株式会社), 1 0. 2月. 1976 (10. 02. 76), (ファミリーなし)	1-12
A	JP 62-288183 A (品川白煉瓦株式会社) 15. 12 月. 1987 (15. 12. 87), (ファミリーなし)	1-12

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08. 08. 01

国際調査報告の発送日

21.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

米田 健志

4T

8924

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

THIS PAGE BLANK (USPTO)